

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 9 9 1 6 8

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 10 月 25 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C10G 65/08		2115-4H		
45/04	Z	2115-4H		
45/06	Z	2115-4H		
45/10	Z	2115-4H		
45/12	Z	2115-4H		

審査請求 未請求 発明の数 17 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 6 - 3 6 3 6 3
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 2 月 10 日
(31) 優先権主張番号	9 3 2 0 0 4 3 2 . 8
(32) 優先日	1993 年 2 月 15 日
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)

(71) 出願人 390023685
シェル・インターナショナル・リサーチ
・マーチャツパイ・ベー・ワイ
SHELL INTERNATIONAL
E RESEARCH MAATSCHA
PPIJ BESLOTEN VENNO
OTSHAP
オランダ国 2596 エイチ・アール、
ハーグ、カレル・ウアン・ピラントラン
30

(74) 代理人 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化処理法

(57) 【要約】

【目的】 少なくとも第 1 および第 2 の反応容器を用いる炭化水素油の水素化処理方法。

【構成】 数個の反応容器を用いる炭化水素油の水素化処理法につき開示し、この方法は：

(i) 工程 (i v) の部分水素化処理された炭化水素油を第 1 反応容器内で清浄な水素含有ガスの存在下に水素化処理し、(i i) 工程 (i) で得られた混合物を水素化処理された炭化水素油と使用済み水素含有ガスとに第 1 反応容器内で分離し、前記水素化処理された炭化水素油は生成物として回収することができ、(i i i) 新鮮な炭化水素油を工程 (i i) で得られた使用済み水素含有ガスの存在下に第 2 反応容器内で水素化処理し、(i v) 工程 (i i i) の流出物を部分水素化処理された炭化水素油と汚染された水素含有ガスとに分離し、(v) 工程 (i v) で得られた部分水素化処理した炭化水素油を工程 (i) に移送することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも第 1 および第 2 の反応容器を用いて炭化水素油を水素化処理するに際し：

(i) 下記する工程 (i v) で得られた部分水素化処理した炭化水素油を第 1 反応容器内で高められた温度および圧力にて清浄水素含有ガスの存在下に水素化処理用触媒と接触させ、(i i) 工程 (i) で得られた混合物を水素化処理された炭化水素油と使用済み水素含有ガスとに第 1 反応容器内で分離し、前記水素化処理された炭化水素油は生成物として回収することができ、(i i i) 新鮮な炭化水素油を第 2 反応容器内で高められた温度および圧力にて工程 (i i) で得られた使用済み水素含有ガスの存在下に水素化処理用触媒と接触させ、(i v) 工程 (i i i) の流出物を部分水素化処理された炭化水素油と汚染された水素含有ガスとに分離し、(v) 工程 (i v) で得られた部分水素化処理した炭化水素油を工程 (i) へ移送することを特徴とする炭化水素油の水素化処理法。

【請求項 2】 工程 (i i) の分離を、工程 (i) で用いる温度および圧力と実質的に同じ温度および圧力にて行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 工程 (i v) の分離を、工程 (i i i) で用いる圧力と実質的に同じ圧力にて行う請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 工程 (i v) の分離をストリップを用いて行う請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 工程 (i v) で得られた汚染した水素含有ガスを清浄すると共に工程 (i) で再使用する請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】 汚染された水素含有ガスをアミンで処理して清浄する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 清浄な水素含有ガスが 1 容量 % 未満の硫化水素を含有する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 水素化処理すべき炭化水素油が、150 ～ 400℃の範囲で沸騰する少なくとも 75 重量 % の炭化水素を含有するガス油である請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】 工程 (i) および (i i i) を 150 ～ 450℃の温度および 15 ～ 150 バールの圧力にて行う請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 水素化処理すべき炭化水素油が、320 ～ 600℃の範囲で沸騰する少なくとも 95 重量 % の炭化水素油を含有する潤滑油である請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】 工程 (i) および (i i i) を 250 バール未満の圧力および 150 ～ 400℃の温度にて行う請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】 水素化処理用触媒が、固体キャリア上に元素周期律表第 I B、I I A、I V B、V B、V I B および V I I 族の 1 種もしくはそれ以上の金属を含ん

でなる請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】 工程 (i) にて水素化触媒を水素化条件下で用いると共に、工程 (i i i) にて水素化脱硫触媒を水素化脱硫条件下で用いる請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】 工程 (i v) で得られる炭化水素油が、新鮮な炭化水素油中に存在する硫黄含有化合物の容積に対し 15 容量 % 以下の硫黄含有化合物を含有する請求項 13 に記載の方法。

10 【請求項 15】 工程 (i) で使用する水素化触媒が、触媒活性金属として白金、パラジウム、タングステン、モリブデン、ニッケルおよびコバルトよりなる群からの 1 種もしくはそれ以上の金属を固体キャリア上に含んでなる請求項 13 または 14 に記載の方法。

【請求項 16】 工程 (i) および (i i i) にて水素化脱硫触媒を水素化脱硫条件下で用いる請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】 工程 (i v) で得られる炭化水素油が、新鮮な炭化水素油中に存在する硫黄含有化合物の容積に対し 0.01 ～ 30 容量 % の硫黄含有化合物を含有する請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、少なくとも第 1 および第 2 の反応容器を用いる炭化水素油の水素化処理法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】環境規制により炭化水素油中に存在することが許されるたとえば硫黄もしくは窒素含有の化合物および芳香族物質のような汚染性化合物の量は将来にわたり減少が継続すると予想される。したがって、炭化水素油に含まれるこれら化合物の量を産業上魅力的な方法で低レベルにしようとする方法に多くの関心が寄せられる。硫黄もしくは窒素含有化合物および芳香族物質の量を減少させる方法は一般に水素化処理法と呼ばれる。さらに、これら方法は特にたとえば芳香族物質およびオレフィンのような不飽和化合物の飽和に向けられる方法（これらは水素化法と呼ばれる）と、特に硫黄含有化合物の量およびしばしば同時に窒素含有化合物の量の減少に向けられる方法（これらは水素化脱硫法と呼ばれる）とに分類することができる。さらに、特に窒素含有化合物の量の減少に向けられるが比較的少量の硫黄含有化合物しか除去されないような方法も存在する。これらは水素化脱窒法と呼ばれる。以下で用いる水素化脱硫法という用語は、硫黄含有化合物の除去および必要に応じ限られた量の窒素の除去に向けられる方法、または主として窒素含有化合物の除去に向けられると共に若干の硫黄含有化合物をも除去する方法のいずれかを意味する。

【0003】従来技術、たとえば米国特許第 5, 11

4, 562 号から多くの種類の水素化処理法が知られて

いる。この米国特許公報には、中間留分の水素化処理法が記載されている。この方法は蒸留液を水素化脱硫し、得られた流出物を冷却し、次いでこれをストリッピングして硫化水素を除去することからなっている。ストリッピング工程からの気相部分はさらに冷却され、次いでさらに低圧気-液分離帯域で分離される。ストリッピングされた液体フラクションは水素化される。水素化帯域の流出物は反応器から除去され、数回にわたり冷却され、次いで液相流と気相流とに分離される。液相流は取出されて、さらに生成物回収分画手段を用い数種の生成物フラクションに分離される。この構成はガス循環回路に単一のガスコンプレッサしか必要としないと記載されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は水素化処理法の経済性を改善することにある。これは、最終水素化処理工程の流出物を分離する手段を前記最終水素化処理工程が行われる反応容器に一体化して達成される。これは、分離容器の 1 つを省略しうることを意味する。この種の方法に用いられる分離容器は極めて高い温度および圧力に耐えられねばならないので、これら容器の 1 つを省略しうることは有利である。さらにこの構成においては使用済み水素含有ガスの温度を一層容易に維持して、これをその後の水素化処理に用いることも可能である。このことは、或る種の場合ガスの再加熱を回避しうることを意味する。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも第 1 および第 2 の反応容器を用いて炭化水素油を水素化処理するに際し：

(i) 下記する工程 (i v) で得られる部分水素化処理された炭化水素油を第 1 反応容器内で高められた温度および圧力にて清浄な水素含有ガスの存在下に水素化処理用触媒と接触させ、(i i) 工程 (i) で得られた混合物を水素化処理された炭化水素油と使用済み水素含有ガスとに第 1 反応容器内で分離し、前記水素化処理された炭化水素油は生成物として回収することができ、(i i i) 新鮮な炭化水素油を第 2 反応容器内で高められた温度および圧力にて工程 (i i) で得られた使用済み水素含有ガスの存在下に水素化処理用触媒と接触させ、(i v) 工程 (i i i) の流出物を部分水素化処理された炭化水素油と汚染された水素含有ガスとに分離し、(v) 工程 (i v) で得られた部分水素化処理した炭化水素油を工程 (i) に移送することを特徴とする炭化水素油の水素化処理法に関するものである。

【 0 0 0 6 】工程 (i) で得られた混合物を反応容器内で液体炭化水素油と水素含有ガスとに充分な程度まで分離しうるためには、本発明の方法で処理すべき炭化水素油は工程 (i) で処理された部分水素化処理した炭化水素油が第 1 反応容器内に存在する処理条件下で液体であ

る相当量の炭化水素を含有するものでなければならない。分離を行う反応容器の部分の冷却することができ、したがって比較的少割合が液相である供給物を炭化水素が変換される第 1 反応容器の部分に存在する処理条件にて処理することも可能となる。しかしながら、これは好適な具体例でない。一般に工程 (i i) の分離は、工程 (i) で用いた温度および圧力と実質的に同じ温度および圧力で行われる。

【 0 0 0 7 】第 1 反応容器内での分離は任意適する方法で行うことができる。適宜の選択は、上記したように冷却とすることができ、次いで気体成分と液体成分とを別々に除去する。しかしながら、他の分離法が好適である。適する方法は、下方向に延びるプレートで構成されてプレートの下端部と容器の壁部との間に開口部を備え下端部には下方向に延びるフランジを存在させてなる分離手段を用いることである。プレートの下部と容器の壁部との間の開口部は、気体および液体が自由にそこを流過しうるようにならなければならない。さらにプレートの表面積と容器断面積との比率は、ガス速度を十分に減少させると共にフランジが遠心作用を発生して気/液分離を促進するようにすべきである。ガスは好ましくはプレート上部の直下に位置する箇所て除去される一方、液体は好ましくは反応容器の最下部にて除去される。この種の分離手段を図 1 (参照符号 (3)) および図 2 (参照符号 (2 3)) に示す。

【 0 0 0 8 】一般に、多量（たとえば 7 0 重量%より大、好適には 8 0 重量%より大、好ましくは 9 0 重量%より大）が第 1 反応容器内の処理条件の下で液相にある炭化水素油を処理するのが有利である。本発明により好適に水素化処理しうる炭化水素油はケロシンフラクション、ガス油フラクションおよび潤滑油である。特に、ガス油に対する環境規制が厳しいため、ガス油フラクションを極めて好適に本発明で処理することができる。適するガス油は、炭化水素の多量割合（たとえば少なくとも 7 5 重量%）が 1 5 0 ~ 4 0 0 ℃ の範囲で沸騰するようなものである。適する潤滑油は、3 2 0 ~ 6 0 0 ℃ の範囲で沸騰する炭化水素を少なくとも 9 5 重量%含有する。本発明の方法で用いうる水素化処理用触媒は好適にはザ・ハンドブック・オブ・ケミストリー・アンド・フイジクス、第 6 3 版における元素周期律表第 I B、I I A、I V B、V B、V I B および V I I 族から選択される 1 種もしくはそれ以上の金属を固体キャリア上に含んで構成される。キャリアは任意の金属酸化物または混合金属酸化物支持体で構成することができる。適する支持体は非晶質シリカ、非晶質アルミナ、非晶質シリカ-アルミナ、およびシリカもしくはアルミナを結合剤とするゼオライトからなっている。

【 0 0 0 9 】工程 (i v) における分離は、しばしば工程 (i i i) の水素化処理を行う温度よりも低い温度にて行われる。これは工程 (i i i) の水素化処理を一般

により過酷に行わねばならないため工程(iii)の水素化処理が一般に工程(i)の水素化処理よりも高い温度で行われるからである。このことは、或る種の供給原料につき工程(ii)における処理条件下で実質的に充分な分離を達成しうるが、これは工程(iv)では可能でないことを意味する。工程(iv)で用いる圧力は、好ましくは工程(iii)で用いた圧力と実質的に同じである。このようにして、循環コンプレッサの負荷を最小にすることができる。分離は当業者に適すると知られた任意の方法で行うことができ、たとえばいわゆる高压分離機を用いる。これは、水素含有ガスの循環流を維持するため1個のガスポンプしか必要としないことを意味する。さらに、これは良好な水素化処理結果が産業上魅力的に得られることをも意味する。さらに分離は工程(iii)で用いたと実質的に同じ圧力でストリップを用いて行うことが一層好適である。この種のストリップは一般に、部分水素化処理された炭化水素油が導入される上部と、水素含有のストリップングガスを導入する下部とにストリップングカラムを内蔵する。ストリップングされた液体は底部から除去され、ストリップングガスは頂部から除去される。このようにして、炭化水素油中に存在する著量の硫化水素が除去される。これは最終的な水素化処理工程につき有利であって、より少量の硫化水素が存在すれば一層良好な結果をもたらす。

【0010】「清浄な水素含有ガス」と言う表現は、3容量%未満の硫化水素、好ましくは1容量%未満、より好ましくは0.5容量%未満、特に好ましくは0.1容量%未満の硫化水素を含有するガスを意味する。好適には、工程(iv)で得られる汚染された水素含有ガスはたとえばこれをアミンで処理して清浄され、次いで工程(i)にて清浄な水素含有ガスとして再使用される。原理的に、反応容器の変換帯域における流れは上方向でも下方向でもよい。しかしながら、水素含有ガスと炭化水素油とを反応容器中に並流として下方向に通過させるのが好適である。このようにして、ガス流と液流とを操作上信頼しうる方法で制御することができる。さらに、反応器温度を一層容易かつ確実に制御することもできる。

【0011】上記したように、水素化処理法は水素化法と水素化脱硫法とに分類することができる。本発明の方法は好適には工程(iii)における水素化脱硫法と、それに続く工程(i)における水素化脱硫法とで構成される。このようにして、極めて低い硫黄レベルを産業上魅力的に達成することができる。他の可能な工程の組合せは炭化水素油(より詳細にはガス油)の工程(ii)における水素化脱硫と、それに続く工程(i)における水素化脱硫とで構成される。これら方法の両者において水素化脱硫触媒を用いることができる。しかしながら、工程(i)の水素化脱硫における条件および触媒は一般に、芳香族物質の飽和に大きく向けられるよう選択される。本発明の他の具体例は工程(iii)における

水素化脱硫処理と、それに続く工程(i)における水素化処理とで構成される。この具体例においては、新鮮な炭化水素油の硫黄および芳香族物質の両含有量を産業上魅力的に減少させることができる。この工程組合せが特に本発明に好適に用いられることが判明した。水素化脱硫法という表現は、主として硫黄含有化合物の除去に向けられた方法、及び特に窒素含有化合物の除去に向けられるが所定量の硫黄含有化合物をも除去する方法を意味すべく用いられることに注目すべきである。

10 【0012】本発明による方法を工程(i)における水素化法と工程(iii)における水素化脱硫法とで構成する場合は、工程(i)にて水素化触媒を一般に水素化条件下で用いると共に、工程(iii)では水素化脱硫触媒を水素化脱硫条件下で用いる。この種の場合、工程(iii)の水素化脱硫は一般に、工程(i)の水素化触媒の硫黄許容度に関する規格に合致する硫黄含有量が得られるよう行わねばならない。さもないと、この水素化触媒が被毒される。好適には、工程(iv)で得られる炭化水素油は新鮮な炭化水素油中に存在する硫黄含有化合物の容積に対し15容量%以下、好ましくは10%以下の硫黄含有化合物を含有する。使用すべき触媒は原理的に任意の産業上入手しうる水素化および水素化脱硫触媒とすることができる。一般に、この種の触媒は1種もしくはそれ以上の第VIB族の金属及び/又は1種もしくはそれ以上の第VII族の金属で構成される。工程(i)で使用するのに特に適する水素化触媒は触媒活性金属として白金、パラジウム、タングステン、モリブデン、ニッケルおよびコバルトよりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の金属を固体キャリア上に含んで構成される。

30 【0013】本発明による方法を工程(i)と(ii)との両者にて水素化脱硫法で構成する場合、水素化脱硫触媒はこれらの工程にて水素化脱硫条件下で用いられる。この場合、工程(iv)で得られる部分水素化処理した炭化水素油は好適には新鮮な炭化水素油中に存在する硫黄含有化合物の容積に対し0.01~30容量%の硫黄含有化合物を含有する。任意の水素化脱硫触媒を使用することができる。好適には、固体キャリア上に元素周期律表第IB、IIA、IVB、VB、VIBおよびVII族からの1種もしくはそれ以上の金属を含有してなる触媒が使用される。好適な触媒は固体キャリア上にニッケル、モリブデン、コバルトおよび/またはタングステンを含んで構成される。工程(i)および(ii)の触媒は異なっても同一であってもよい。

40 【0014】本発明の方法でガス油を水素化処理する場合、工程(i)および(ii)は好適には150~450℃の温度、好ましくは250~400℃、より好ましくは300~390℃、一層好ましくは310~385℃の温度および15~150バール、好ましくは25~120バールの圧力にて行われる。適するガス油は上

記したようなものであって、150～400℃の範囲で沸騰する炭化水素を少なくとも75重量%含有する。潤滑油を本発明による方法で水素化处理する場合、工程(i)および(iii)は好適には150～400℃、好ましくは250～390℃、より好ましくは310～385℃の温度および250バール未満、好ましくは200バール未満、より好ましくは175バール未満の圧力にて行われる。適する潤滑油は上記したものであって、その95重量%より多くが320～600℃の範囲で沸騰する。

【0015】本発明による方法は少なくとも2個の反応容器にて行うべきである。勿論、それ以上の容器を用いて、たとえば工程(i)および/または(iii)の処理を1個より多い反応容器にて行うことも可能である。これは、たとえばこの種の処理工程を単一の反応容器で行うには多過ぎる処理量につき行うことができる。処理工程(i)を1個より多い反応容器で行う場合、容器内での分離(工程(ii))はこの処理工程における最後の容器でのみ行うことができる。本発明の方法で生成する水素化处理された炭化水素油は、任意慣用の方法でさらに処理することができる。好適には生成物を分画装置に移送して、たとえば潤滑油、ディーゼル燃料、ジェット燃料等の数種の生成物フラクションを得る。

【0016】

【実施例】以下、添付図面を参照して本発明による方法を実施例につき説明する。図1における第1および第2の反応容器(1)および(2)は両者とも適する水素化处理用触媒を内蔵する。経路1の清浄な水素含有ガスを経路8の部分水素化处理された炭化水素油と混合し、混合物を経路2を介し第1反応容器(1)に導入する。混合物を高められた温度および圧力にて触媒と接触させ、得られた流出物を下方向に延びるプレートよりなる分離手段(3)を用いて容器内で分離し、このプレートはその下端部に下方向に延びるフランジを上記したように備える。得られる水素化处理された炭化水素油は経路4を介し生成物として回収することができる。使用済み水素含有ガスを経路3を介し第2水素化处理反応器に移送する。使用済み水素含有ガスを経路5の新鮮な炭化水素油と混合し、混合物を第2反応容器(2)に導入する。この反応容器にて、混合物を高められた温度および圧力にて水素化处理用触媒と接触させる。得られた流出物を経路6を介して移送し、好ましくは冷却後に高压分離機(4)まで移送する。この容器にて、汚染された水素含有ガスを分離し、経路7を介して除去する。得られた部分水素化处理した油を経路8を介し第1反応容器(1)まで移送する。分離された汚染水素含有ガスを清浄し、

次いで新鮮な水素含有ガスとして使用すべく工程に循環する。

【0017】一層詳細な可能な工程図を図2に示す。この工程においては、炭化水素油の流れにしたがって図面を説明する。反応器R1およびR2は適する水素化处理用触媒を内蔵する。経路10の新鮮な炭化水素油を炉(21)によって加熱し、高められた圧力にする。経路17の使用済み水素含有ガス(これについては後記する)と混合した後、炭化水素油と水素との混合物を反応器R1に導入する。この反応容器にて、混合物を高められた温度および圧力にて水素化处理用触媒と接触させる。得られた流出物を用いて、後記する経路16における水素と部分水素化处理された油との混合物を加熱する。次いで流出物を経路11を介しストリッパ(22)へ移送する。このストリッパには新鮮な補充水素を経路12から添加する。ストリッパ(22)からの汚染された水素含有ガスを経路13を介しユニット(25)へ移送し、ここでアミン洗浄によって清浄する。生成した経路15の清浄な水素含有ガスを経路14におけるストリッパからの部分水素化处理された炭化水素油と混合する。経路16のこの混合物を経路11の流出物と間接的に接触させて加熱し、次いで反応器R2に導入する。この反応容器にて、混合物を高められた温度および圧力にて水素化处理用触媒と接触させる。得られた混合物を、上記したように下方向に延びるプレート(23)を備えた反応器R2の内部で分離する。使用済み水素含有ガスを分離すると共に経路17を介し経路10の新鮮な炭化水素油へ移送し、これと混合する。水素化处理された炭化水素油を経路18を介しストリッパ(24)まで移送する。得られたストリッピングされかつ水素化处理された炭化水素油を経路19を介し分離機(26)まで移送し、ここでさらに数種のフラクションまで分離することができる。図示した残余のユニットは慣用の仕上セクションの部分である。

【図面の簡単な説明】

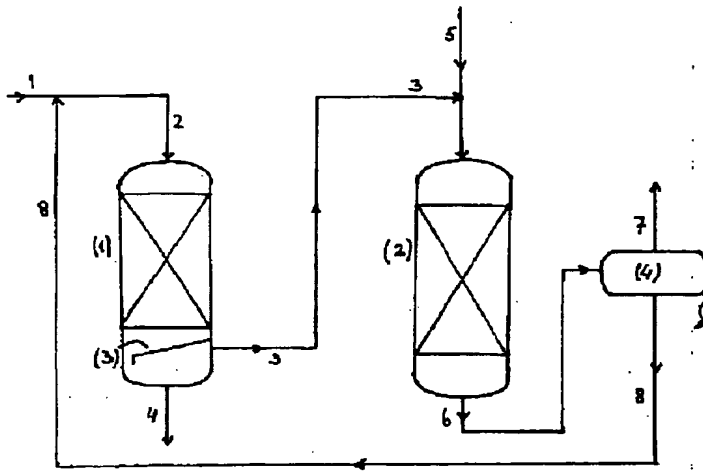
【図1】 本発明による方法を実施するための装置の略図、

【図2】 本発明による方法の詳細工程図。

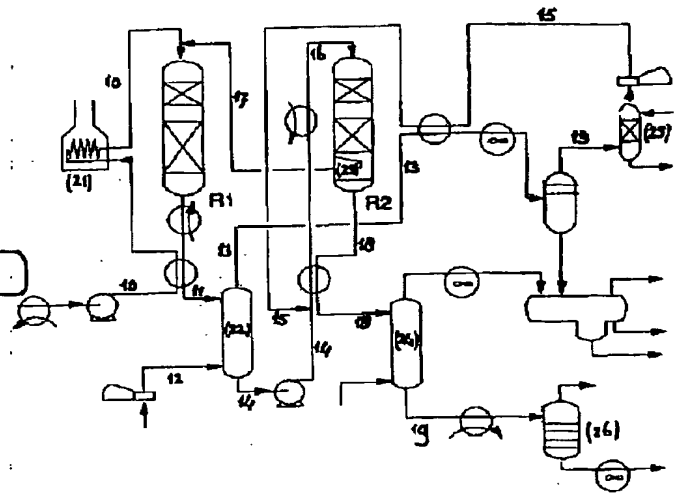
【符号の説明】

- 1、2 反応容器
- 4 高压分離機
- 21 炉
- 2-2 ストリッパ
- 23 プレート
- 24 ストリッパ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
45/48		2115-4H		
45/52		2115-4H		
65/04		2115-4H		
(72) 発明者	ヨハネス・ベトルス・ウアン・デン・ベルグ			
	オランダ国 2 5 9 6 エイチ・アール、			
	ハーグ、カレル・ウアン・ピラントラー			
	ン 3 0			
(72) 発明者	スワン・テイオング・シー			
	オランダ国 1 0 3 1 シー・エム アム			
	ステルダム、バトホイスウエヒ 3			
(72) 発明者	ゲラルドウス・レオナルドウス・ボスコ・			
	ティーレマンス			
	オランダ国 2 5 9 6 エイチ・アール、			
	ハーグ、カレル・ウアン・ピラントラー			
	ン 3 0			